

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—167040

⑫ Int. Cl.³
H 01 L 23/30
B 29 C 6/00
C 08 J 5/24
C 08 L 9/06
81/02

識別記号

府内整理番号
7738—5F
6670—4F
7224—4F
6681—4J
7342—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月20日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ ポリマー組成物で封入された電子部品

⑮ 発明者 ロバート・シドニイ・シュー
アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスピル・オウクデール・
ドライブ3508

⑯ 特願 昭58—243672

⑰ 出願 昭58(1983)12月23日
優先権主張 ⑯ 1982年12月28日 ⑯ 米国(US)
⑯ 453973

⑱ 発明者 フィリップス・ペトロリューム
・コンパニー
アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスピル(番地なし)

ウイリアム・ハーバート・ヒー
バー
アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスピル・エス・イー・イ
ースト・プレース5624

⑲ 代理人 弁理士 浅村皓 外2名
最終頁に続く

明細書

1. 売名の名称

ポリマー組成物で封入された電子部品

2. 特許請求の範囲

(1)(a) ポリ(アリーレンサルファイド)と、
(b) 水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマー
とを含むポリマー組成物で封入された電子部品。
(2) 前記(b)のコポリマーが、ランダムコポリマーである特許請求の範囲第1項に記載の部品。
(3) 前記(b)のコポリマーが、プロツクコポリマーである特許請求の範囲第1項に記載の部品。
(4) 前記のコポリマーが、側状プロツクコポリマーである特許請求の範囲第3項に記載の部品。
(5) 前記のコポリマーが、ラジアルプロツクコポリマーである特許請求の範囲第3項に記載の部品。
(6) 前記のコポリマーのモノビニル-置換芳香族含意か、該コポリマーの全重量に基づいて約10～約90重量%である特許請求の範囲第1～5項の任意の1項に記載の部品。

(7) 前記のコポリマーが、少なくとも約80%の脂肪族二重結合の水素化を特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の部品。

(8) 前記のコポリマーが、少なくとも約25%未満の芳香族二重結合の水素化をさらに特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の部品。

(9) 前記のコポリマーが、少なくとも約99%の脂肪族二重結合の水素化、および約5%未満の芳香族二重結合の水素化を特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の部品。

(10) 前記のコポリマーが、約25,000～約350,000の重量平均分子量を有する特許請求の範囲第6項に記載の部品。

(11) 前記の組成物が、(c)補強材をさらに含む特許請求の範囲第1～10項の任意の1項に記載の部品。

(12) 前記の補強材が、ガラス繊維または珪酸カルシウム繊維である特許請求の範囲第11項に記載の部品。

(13) 前記の組成物が、(d)充填剤をさらに含む特許

請求の範囲第1～12項の任意の1項に記載の部品。

⑩ 前記の充填剤が、シリカ、タルク、または硫酸カルシウムである特許請求の範囲第13項に記載の部品。

⑪ 前記の組成物が、補強材および充填剤の両者を含み、そして、前記組成物中の(b)の量が、(a)、(b)、該補強材および該充填剤の合計重量に基づいて約0.1～約1.0質量%の範囲内である特許請求の範囲第11～14項の任意の1項に記載の部品。

⑫ 前記の範囲が、約0.5～約5質量%である特許請求の範囲第15項に記載の部品。

⑬ (a)が、水素化1,3-ブタジエン/ステレンプロックコポリマーである特許請求の範囲第1～16項の任意の1項に記載の部品。

⑭ (b)が、水素化イソブレン/ステレンプロックコポリマーである特許請求の範囲第1～16項の任意の1項に記載の部品。

⑮ 前記のブロッコポリマーのステレン含量が、該コポリマーの全重量に差づいて約10～約90

質量%であり、該ブロッコポリマーが、少なくとも約80%の脂肪族二重結合の水素化、および、約25%未消の芳香族二重結合の水素化を特徴とし、そして、該水素化されたブロッコポリマーが、約25,000～約35,000の重量平均分子量を有する特許請求の範囲第18項に記載の部品。

⑯ 前記の電子部品が、

コンデンサー、
抵抗器、
抵抗器ネットワーク、
集積回路、
トランジスター、
ダイオード、
トライオード、
サイリスター、
コイル、
ペリスター、
コネクター、
コンデンサー、

变换器、

水晶振動子、

ヒューズ、

遮光器、

電極、または、

マイクロスイッチ

である特許請求の範囲第1～19項の任意の1項に記載の部品。

⑰ 前記の組成物が、

(a) 約25～約45質量%のポリ(アリーレン)サルファイド、

(b) 約0.1～約1.0質量%の水素化共役ジエン/モノビニル-被換芳香族コポリマー、

(c) 約5～約30質量%の補強材、および、

(d) 約4.0～約6.0質量%の充填剤、

(但し、前記の重量%は、(a)、(b)、(c)および(d)の合計重量に基づくものである)を含む組成物であつて、その粘度が、650°Fおよび1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して約800ボアズを超えないものであり、そして、

前記の電子部品が能動的電子部品である特許請求の範囲第1～19項に記載の部品。

⑱ 前記の組成物の粘度が、約150ボアズを超えない特許請求の範囲第21項に記載の部品。

⑲ 前記の電子部品が、ワイヤーリードを開いた集積回路である特許請求の範囲第22項に記載の部品。

⑳ 前記の組成物が、

(a) 約25～約45質量%のポリ(アリーレン)サルファイド)、

(b) 約0.1～約1.0質量%の水素化共役ジエン/モノビニル-被換芳香族コポリマー、

(c) 約2.0～約5.0質量%の補強材、および、

(d) 約1.8～約3.8質量%の充填剤、

(但し、前記の重量%は、(a)、(b)、(c)および(d)の合計重量に基づくものである)を含む組成物であつて、その粘度が、650°Fおよび1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して約1200ボアズを超えないものであり、そして、前記の電子部品が受動的電子部品である特許請求

の範囲第1～19項の任意の1項に記載の部品。
 44 前記の充填剤が、タルクであり、前記の電子部品が、コンデンサーである特許請求の範囲第24項に記載の部品。
 45 前記の充填剤が、珪酸カルシウムであり、前記の電子部品が、コネクターである特許請求の範囲第24項に記載の部品。
 46 (a)が、ポリ(フェニレンサルフアイト)である特許請求の範囲第1～26項の任意の1項に記載の部品。
 47 前記の組成物が、オルガノシランをさらに含む特許請求の範囲第1～27項の任意の1項に記載の部品。
 48(a) 約25～約45重量%のポリ(アリーレンサルフアイト)、
 (b) 約0.1～約1.0重量%の水素化共役ジエン／モノビニル-置換芳香族コポリマー、
 (c) 約5～約30重量%の補強材、および、
 (d) 約40～約60重量%の充填剤、
 (但し、前記の重量%は、(a)、(b)、(c)および(d)の

合計重量に基づくものである)を含む、特に受動的電子部品封入用の組成物であつて、その粘度が650°Fおよび1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して約800ボアズを超えないことを特徴とする前記ポリマー一組成物。
 49 前記の充填剤が、シリカであり、前記の補強材が、ガラス繊維または珪酸カルシウム繊維である特許請求の範囲第29項に記載の組成物。
 50 (a)が、ポリ(フェニレンサルフアイト)である特許請求の範囲第29または30項に記載の組成物。
 51 (a)が、前記コポリマーの全重量に基づいて約1.0～約9.0重量%のステレン含量を有する水素化イソブレン／ステレンブロックコポリマーであり、該コポリマーが、少なくとも約8.0%の脂肪族二重結合の水素化および約2.5%未偶の芳香族二重結合の水素化を特徴とし、該水素化コポリマーが、約25,000～約350,000の重量平均分子量を有する特許請求の範囲第29～31項の任意の1項に記載の組成物。

52 前記組成物の前記の粘度が、約150ボアズを超えない特許請求の範囲第29～32項の任意の1項に記載の組成物。
 53 オルガノシランをさらに含む特許請求の範囲第29～33項の任意の1項に記載の組成物。
 54(a) 約25～約45重量%のポリ(アリーレンサルフアイト)、
 (b) 約0.1～約1.0重量%の水素化共役ジエン／モノビニル-置換芳香族コポリマー、
 (c) 約20～約50重量%の補強材、および、
 (d) 約18～約38重量%の充填剤、
 (但し、前記の重量%は、(a)、(b)、(c)および(d)の合計重量に基づくものである)を含む、特に受動的電子部品封入用のポリマー一組成物であつて、該組成物の粘度が、650°Fおよび1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して約1200ボアズを超えないことを特徴とする前記ポリマー一組成物。
 55 前記の充填剤が、タルクおよび硫酸カルシウムから選ばれる特許請求の範囲第35項に記載の

組成物。
 56 前記の補強材が、ガラス繊維および珪酸カルシウムから選ばれる特許請求の範囲第35または36項に記載の組成物。
 57 (a)が、ポリ(フェニレンサルフアイト)である特許請求の範囲第35～37項の任意の1項に記載の組成物。
 58 (a)が、前記のコポリマーの全重量に基づいて約1.0～約9.0重量%のステレン含量を有する水素化イソブレン／ステレンブロックコポリマーであり、該コポリマーが、少なくとも約8.0%の脂肪族二重結合の水素化、および約2.5%未偶の芳香族二重結合の水素化を特徴とし、そして、該水素化コポリマーが、約25,000～約350,000の重量平均分子量を有する特許請求の範囲第35～38項の任意の1項に記載の組成物。
 59 前記の充填剤が、タルクである特許請求の範囲第35～39項の任意の1項に記載の組成物。
 60 前記の充填剤が、珪酸カルシウムである特許請求の範囲第35～39項の任意の1項に記載の

組成物。

42 オルガノシランを、さらに含む特許請求の範囲第35～41項の任意の1項に記載の組成物。

43(a) ポリ(アリーレンサルファイド)と、

(b) 水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマー

とを含む混合物を、少なくとも該ポリ(アリーレンサルファイド)の熔点の温度まで加熱し、そして、該混合物で電子部品を封入することを特徴とするポリマー組成物で封入された電子部品の製造方法。

44 前記のポリ(アリーレンサルファイド)が、ポリ(フェニレンサルファイド)である特許請求の範囲第43項に記載の方法。

45 前記の混合物が、(a)補強材および(b)充填剤をさらに含む特許請求の範囲第43または44項に記載の方法。

46 前記の電子部品の封入に射出成形を使用する特許請求の範囲43～45項の任意の1項に記載の方法。

より非-電気的性能の向上のような改善された性質を有する封入用組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、改善されたポリ(アリーレンサルファイド)組成物で封入された電子部品を提供することである。

これらの目的、他の目的および利点は、本発明の開示および添付の特許請求の範囲を読みれば明らかになるであろう。

本発明においては、ポリ(アリーレンサルファイド)および水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含有する組成物で電子部品を封入する。本発明には、また、電子部品の封入用として特に好適なある種の封入用組成物も含まれる。本発明を、以下の開示においてさらに、かつ、より完全に説明する。

本発明は、ポリ(アリーレンサルファイド)および水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含有する組成物による電子部品の封入に関するものである。

本出願の目的のために、ポリ(アリーレンサル

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子部品(electronic components)の封入(encapsulation)に関するものである。本発明は、また、封入用組成物に関するものである。

電子部品の封入は、本来およびそれ自体が技術である。電子部品は、それがその環境に曝けられたとき電気的絶縁を維持するため、その部品の機械的に保護するため、その部品のその他の保護のために封入される。電子工学の発達が急速な進歩を続けるに伴つて封入技術および工芸技術もそれに歩調を合わせることがますます遅延になりつつある。重要な開心および興味の領域は、特に電子部品の封入に使用される組成物に関するものである。新規の、改善された封入材料の発見に不斷の努力が払われている。本発明は、断続的な努力に貢献するものである。

比較的最近の開発は、例えば、ポリ(フェニレンサルファイド)のようなポリ(アリーレンサルファイド)組成物の封入材料としての利用である。

本発明の目的は、例えば、電気的収率の向上お

フアイド)の語は、アリーレンサルファイドポリマーを示すために用いる。ホモポリマー、コポリマー、ターコポリマーなどの未処理または一部処理させたポリ(アリーレンサルファイド)またはかようなポリマーの混合物も発明者の発明の実施において使用できる。未処理または一部処理させたポリマーとは、ポリマーに熱のような十分なエネルギーを供給することによって分子鎖長の増加、または発現あるいは両者の組合せのいずれかによつて分子量を増加させうるポリマーをいう。拘束されないが、好適なポリ(アリーレンサルファイド)には、米国特許明細書第3,354,129号に記載のこれらのポリマーが含まれる。

発明者の発明に好適なポリ(アリーレンサルファイド)の若干の例には、ポリ(2,4-トリレンサルファイド)、ポリ(4,4'-ビフェニレンサルファイド)およびポリ(フェニレンサルファイド)が含まれる。その入手性および優ましい性質(高耐薬品性、不燃性および高強度、硬度のようない)のためにポリ(フェニレンサルファイド)

が現在のところ好ましいポリ(アリーレンサルフアイド)である。従つて、ポリ(フェニレンサルフアイド)組成物は、本発明の好ましい封入用組成物である。

本発明においては、水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含有するポリ(アリーレンサルフアイド)組成物(例えばポリ(フェニレンサルフアイド)組成物のような)で電子部品を封入する。前記のポリ(アリーレンサルフアイド)組成物は、必ずしもそうである必要はないが、一端またはそれ以上のポリ(アリーレンサルフアイド)の混合物である。ポリ(アリーレンサルフアイド)は、前記の水素化コポリマーに加えて、他の成分を含みうるが、発明者の広義の概念ではこれに限定はされない。

本発明には、封入用組成物として特に好適なさるに詳細なポリ(アリーレンサルフアイド)組成物で封入した電子部品が含まれる。これら組成物は、本明細書に該記する。

本発明の目的用として適するよう水素化するこ

ドデシルステレン、2-エチル-4-ベンジルステレン、4-p-トリルステレン、4-(4-フェニル-2-オクタノン)ステレン、1-ビニルナフタレンおよび2-ビニルナフタレンが含まれる。モノビニル-置換芳香族水素化水素は、アルキル、シクロアルキル、およびアリール置換基およびアルキルアリール基のようなこれらの組合せを含有することができる。モノビニル-置換芳香族の混合物も使用できる。

好ましいコポリマーは、1,3-ブタジエン/ステレンコポリマーおよびイソブレン/ステレンコポリマーである。これらのコポリマーは、これらの使用によつて好結果が得られているので好ましい。

共役ジエン/モノビニル-置換芳香族の水素化は、当業界で公知である。本発明は、これに限定されないが、好適な水素化方法が米国特許明細書第4,088,626号に記載されている、これは本明細書の参考にされたい。水素化の目的は、そのコポリ中に存在する脂肪族二重結合不飽和を水素

とができる共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーには、米国特許第3,595,942号、同第3,633,951号および同第4,091,053号の各明細書に記載されているこれらの化合物が含まれる。これらの開示を本明細書の参考にされたい。コポリマーは、ランダムコポリマーまたはプロックコポリマーでもよい。コポリマーは、枝状またはラジアル(radial)(分枝の)コポリマーである。コポリマーのモノビニル-置換芳香族含量は、そのポリマーの全重量に基づいて約10~約90%程度の範囲である。

好適なコポリマーの製造にモノマーとして使用できる共役ジエンの例は、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエンおよびフェニル-1,3-ブタジエンである。共役ジエンの混合物も使用できる。

モノビニル-置換芳香族モノマーの好適な例には、ステレン、3-メチルステレン、4-ヨウロビルステレン、4-シクロヘキシルステレン、4-

化することである。そのコポリマー中に存在する芳香族二重結合不飽和の水素化は、この水素化の目的ではない。本発明の一つの趣旨において、水素化の前にコポリマー中に存在した脂肪族二重結合の少なくとも約80%が水素化されている。従つて、この水素化されたコポリマーは、少なくとも約80%の脂肪族二重結合の水素化を特徴とする。本発明の前記趣旨においては、前記の水素化コポリマーが、約25%未満の芳香族二重結合の水素化(すなわち、水素化の前にコポリマー中に存在した芳香族二重結合の約25%未満が水素化されている)をさらに特徴とする。少なくとも約99%の脂肪族二重結合が水素化されており、約5%未満の芳香族二重結合が水素化されている水素化コポリマーを使用すると良好な結果が得られる。

水素化コポリマーの分子量は、広範に変化し得る。本発明は、これに限定されないが水素化コポリマーの重量平均分子量は、約25,000~約350,000の範囲である。

発明者のが明によって封入される電子部品は、

広範に封入が所望される全ての電子部品（すなわち装置、部品など）を含む。電子部品の語は、広義に解釈する限りであり、次の規定されない例、
コンデンサー（capacitors）、
抵抗器（resistors）、
抵抗ネットワーク（resistors networks）、
集積回路（integrated circuits）、
トランジスター（transistors）、
ダイオード（diodes）、
トライオード（triodes）、
サイリスター（thyristors）、
コイル（coils）、
バリスター（Varistors）、
コネクター（connectors）、
コンデンサー（condensers）、
変換器（transducers）、
水晶発振器（crystal oscillators）、
ヒューズ（fuses）、
整流器（rectifiers）、
電源（power supplies）、および

マイクロスイッチ（microswitches）
が含まれる。

上記に挙げた電子部品の各々の定義も同様に広義かつ広汎なものを意味する限りである。例えば、これに規定はしないが、集積回路には、
大規模集積回路（large scale integrated
circuits）、
TTL（トランジスター・トランジスター論理回路）、
ハイブリッド集積回路（hybrid integrated
circuits）、
線形増幅器（linear amplifiers）、
演算増幅器（Operational amplifiers）、
計測増幅器（instrumentation amplifiers）、
隔離増幅器（isolation amplifiers）、
倍率器およびディバイダー（multipliers and
dividers）、
ログ／アンチログ増幅器（log / antilog
amplifiers）、
RMS-DC コンバーター（RMS-to-DC converters）、

電圧基準（Voltage references）、
変換器（transducers）、
コンディショナー（conditioners）、
計測（instrumentation）、
デジタル・アナログ変換器（digital-to-analog
converters）、
アナログ・デジタル変換器（analog-to-digital
converters）、
電圧／周波数変換器（Voltage/frequency con-
verters）、
シンクロ・デジタル変換器（synchro-digital
converters）、
サンプル／トラックホールド増幅器（sample/
track-hold amplifiers）、
CMOS スイッチおよびマルチプレクサー（CMOS
Switches and multiplexers）、
データ収集サブシステム（data-acquisition
subsystems）、
電源（power supplies）、
メモリー集積回路（memory integrated circuits）。

マイクロプロセッサー（microprocessors）
など

を含ませる限りである。

本発明の範囲は、広義には、封入用組成物中に充填剤および補強材を含ませる。充填剤は、前記組成物の寸法安定性、熱伝導性および機械的強度を向上させるために使用される。若干の好適な充填剤には、例えば、タルク、シリカ、クレー、アルミナ、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、貝母などが含まれる。充填剤は、例えば粉末、粒子または繊維の形態でよい。充填剤の選定においては次のことを考慮に入れるべきである。

- (1) 充填剤の導電率（低いほど良い）、
- (2) 封入温度における充填剤の熱安定性、および、
- (3) 充填剤中のイオン状不純物の水準などである。

好適な補強材（reinforcement）には、ガラス繊維および珪藻カルシウム繊維（例えば珪灰石（Wollastonite））が含まれる。補強材の他の例

には、非纖維形態の（例えば、ビーズ、粉末、粒子など）ガラスまたは珪酸カルシウムおよび石綿、セラミックなどのような他の物質纖維が含まれる。

本発明は、これに限定されないが、ポリ(アリーレンサルファイド)、補強材および充填剤を含有する組成物中の水素化共役ジエン／モノビニル-置換芳香族コポリマーの量は、水素化コポリマー、ポリ(アリーレンサルファイド)、補強材および充填剤の合計重量に基づいて、一般に、約0.1～約10重量%であるべきである。本発明の実施において発明者等の提案する範囲は、約0.5～約5重量%である。

補強材および充填剤以外に、本組成物は、所望によって例えば顔料、流れ向上剤(flow improver)および加工助剤(processsing aids)のような他の成分を比較的少量含有することができる。

本発明の封入用組成物の電気抵抗および加水分解安定性は、オルガノシランの添加によって改善できる。多くの好適なオルガノシランは、当業界に

- (a) ポリ(アリーレンサルファイド)、
- (b) 水素化共役ジエン／モノビニル-置換芳香族コポリマー、
- (c) 補強材、および
- (d) 充填剤

を含む。

これらの組成物は、所望によって、上記の(a)、(b)、(c)および(d)に加えて、例えばオルガノシラン、顔料、流れ向上剤および加工助剤のような他の成分を比較的少量含有することができる。

能動的部品の封入用組成物は、次の重量%に基づいて製造できる：

- (a) ポリ(アリーレンサルファイド)
約2.5～約4.5wt%広い範囲
約3.2～約3.8wt%好ましい範囲
- (b) 水素化コポリマー
約0.1～約1.0wt%広い範囲
約0.5～約5wt%好ましい範囲
- (c) 補強材
約5～約30wt%広い範囲

おいて公知である。例えば、N-(2-[3-(トリメトキシシリル)プロピルアミノ]エチル-α-ビニルベンジルアンモニウムクロライドを用いて良好結果を得ることができる。メルカプトシランもこの目的に使用できる。電気抵抗および加水分解安定性の向上に高い効果があるため3-メルカプトプロピル-トリメトキシシラン、
 $H_8CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ は最も好ましい。

電子部品の最初の表には、能動的部品(active component)（例えば集積回路、トランジスターおよびダイオードのような）および受動的部品(passive component)（例えばコンデンサー、抵抗器および抵抗器ネットワークのような）の両者が含まれていることに注目すべきである。この区別は、しばしば重要であり、しばしば、その部品の封入用として最も適したポリ(アリーレンサルファイド)封入用組成物の種類の決定因子となる。

封入用組成物としての使用で好結果を得るために特に好適なこれらのさらに詳細なポリ(アリーレンサルファイド)組成物は、広範には、

約1.0～約2.0wt%好ましい範囲

(d) 充填剤

約4.0～約6.0wt%広い範囲

約4.5～約5.5wt%好ましい範囲

上記の重量%は、その組成物中の(a)、(b)、(c)および(d)の合計重量に盛りくものである。上記の水素化コポリマーは、前記の水素化共役ジエン／モノビニル-置換芳香族コポリマーである。

広い範囲とは、好結果を得るために組成物をその範囲内に限定すべき範囲を表わす。好ましい範囲とは、組成物が意図する封入目的に最も適した物理的、化学的および電気的性質を有するよう規定しているために好ましい。

本発明は、これに限定されないが、能動的部品の封入用に使用される組成物の粘度は、一般に約800ボアズ(650厘および1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して)を超えるべきではない。約800ボアズを超える粘度を有する組成物で能動的電子部品を封入するとその部品を損傷させる。例えばワイヤーリード

(Wire leads) を有する集積回路のような非常にアリケートな部品以外の能動的電子部品の封入用としては約150～500ボアズが、組成物の一般的範囲であろうと見做されている。例えばワイヤーリードを有する集積回路のような非常にアリケートな部品に関しては、封入用組成物の粘度は、約150ボアズ(650°Fおよび1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して)より低くなければならない。任意のこれより高い粘度の組成物で集積回路を封入するとワイヤーウォッシュ(Wire wash)(すなわち、集積回路の電極の切断)を起こすおそれがある。かような集積回路などの部品の封入用の組成物の粘度は、一般的に約75～約150ボアズの範囲であろうと考えられている。

前記組成物の粘度は多数の因子に依存するが、約800ボアズより低い粘度の組成物を得るためにには、ポリ(アリーレンサルファイド)の粘度は、一般に約130ボアズ(650°Fおよび1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測

定して)を超えてはならない。大部分の適用において、ポリ(アリーレンサルファイド)の粘度は、約70ボアズまでの範囲であろうと考えられている。ワイヤーリードを備えた集積回路のようなアリケートな能動的部品用として望ましい範囲の組成物粘度を得るためには、ポリ(アリーレンサルファイド)の粘度は、一般に約25ボアズ(650°Fおよび1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して)未満でなければならぬ。

前記の補強材は、例えばガラス繊維または珪酸カルシウム繊維である。

充填材は、例えばシリカでもよい。このシリカは、非晶質または結晶シリカでもよい。シリカは、約1～約100ミクロンの範囲の比較的狭い粒度分布を有する微細に分割された物質として商業用に入手できる。かような商業用のシリカは、典型的には、約99.5質量%のSiO₂および残余成分としてAl₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O およびK₂Oから成る。

他の充填剤には、例えばタルク、ガラス、クレ

ー、珪母、珪酸カルシウムおよび炭酸カルシウムが含まれる。

能動的電子部品の好ましい封入用組成物は：

- (a) 約32～約38wt%のポリ(フェニレンサルファイド)(650°Fおよび約1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して約130ボアズ未満の粘度)、
- (b) 約0.5～約5wt%の水素化イソブレン/ステレンブロックコポリマー、
- (c) 約10～約20wt%のガラス繊維または珪酸カルシウム繊維、および、
- (d) 約45～約55wt%のシリカ

から製造される。

ポリ(フェニレンサルファイド)の粘度が約25ボアズより低い(650°Fおよび1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して)ときには該組成物は、ワイヤーリードを備えた集積回路の封入用として特に好適である。従つて、該組成物で封入された集積回路は、発明者の発明の一つの態様となる。

受動的電子部品の封入用として使用する組成物は、次の重量%、

- (a) ポリ(アリーレンサルファイド)
約25～約45wt%広い範囲
約32～約38wt%好ましい範囲
- (b) 水素化コポリマー
約0.1～約10wt%広い範囲
約0.5～約5wt%好ましい範囲
- (c) 補強材
約20～約50wt%広い範囲
約25～約45wt%好ましい範囲
- (d) 充填剤
約18～約38wt%広い範囲
約23～約33wt%好ましい範囲

上記の重量%は、組成物中の(a)、(b)、(c)および(d)合計重量に基づくものである。水素化コポリマーは、前記の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーである。

前記の広い範囲とは、良好な結果を得るために組

成物を限定すべき範囲を示す。前記の好ましい範囲は、組成物の意図する封入目的に最も適した物理的、化学的および電気的性質を得るよう組成物を限定しているために好ましい。

発明者の発明はこれに限定されないが、受動的電子部品の封入用の組成物の粘度は、約1200ボアズ(650下および1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して)を超えるべきではない。1200ボアズを超える粘度を有する組成物で受動的電子部品を封入するとその部品を損傷するおそれがある。前記組成物の粘度は、一般に約500～約800ボアズの範囲であろうと考えられている。

所望範囲の粘度を有する組成物を得るために、ポリ(アリーレンサルファイド)の粘度は、一般に約300ボアズ(650下および1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して)を超えるべきではない。ポリ(アリーレンサルファイド)の粘度は、一般に約190～約300ボアズの範囲であろうと考えられている。

から製造される。

この組成物は、コンデンサーの封入用として特に好適である。従つて、該組成物で封入したコンデンサーは、発明者の発明の態様である。

本発明の組成物は、ポリ(アリーレンサルファイド)、水素化コポリマーおよび他の成分(使用する場合の)と一緒に混合物に形成できる任意の方法によつて製造できる。当業界の熟練者には多数の好適な方法が周知である。一例として、この組成物の成分を、室温で回転するドラムプレンダー中またはヘンシェルミキサー(Henschel mixer)中に於いて混合し、ポリ(アリーレンサルファイド)のほぼ融点より高い温度で押出配合して均一配合物の生成する。

一たん製造されれば、前記の組成物は、熱可塑性樹脂封入用組成物に好適な任意の封入方法によつて電子部品の封入用として使用することができる。かような方法は、当業界において周知である。前記の組成物は、ポリ(アリーレンサルファイド)の少なくともほぼ融点の温度にまで加熱でき、次

補強材は、例えばガラス繊維または珪酸カルシウム繊維でよい。

その入手性、組成物の寸法安定性、熱伝導率および機械的性質を向上させる能力の点からタルクが好ましい充填剤である。タルクの代り、またはタルクとの組合せで他の充填剤も使用できる。かような好適な充填剤の例には、シリカ、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、クレー、ガラスおよび真母が含まれる。コネクターの封入用組成物には、硫酸カルシウムが特に有用である。

受動的電子部品の好ましい封入用組成物は、

- (a) 約32～約38wt%のポリ(エニレンサルファイド)(650下および約1000(秒)⁻¹の剪断速度において細管レオメーターで測定して約300ボアズ未満の粘度)
- (b) 約0.5～約5wt%の水素化イソブレン/ステレンコポリマー、
- (c) 約25～約45wt%のガラス繊維または珪酸カルシウム繊維、および、
- (d) 約23～約33wt%のタルク

いで、電子部品の封入用に使用される。例えば、前記の組成物を射出成型装置に導入し、封入されるべき電子部品が位置する射出金型中に押出せる熔融体にする。トランスクーラー成型法もまた使用できる。

次の実施例は、本発明の説明をさらに理解するために示すものであつて、その範囲を不当に限定するものと解釈すべきではない。

実施例1

本実施例は、水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含有するポリ(エニレンサルファイド)組成物の製造および評価法を説明する。次の成分、3.4重量%のポリ(エニレンサルファイド)(ライトンTM(RytonTM)フイリップ石油会社製、試験法ASTM D-1238、345gの重り、600下および0.0825インチオリフィスに変更した、方法Bで測定して約17.5～20.0g/分の流量を有する)、1.5重量%の珪灰石(ウォラストカッピ(Wollastokup)G187 0.5l、49.2重量%のシリカ(GP

71)、0.8重過多の3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(A-1B9ユニオンカーバイド社製)および/重過多のフィル(Phil)AdTM VI(米国特許明細書第3,554,911号に記載の水素化41wt%1,3-ブタジエン/59wt%オステレン線状ランダムテープ(linear random tapered)プロックコポリマー、重量平均分子量(M_w)が約70,000~80,000を有するもの)をヘンシエルミキサーに添加した。これら成分を、完全に分散するまで混合した。この混合物を、570~600°Fにおいてバス-コンダクタス コニーダー エクストルダー(Buss-Condux Conduader extruder)に入れ、ペレット化した。ペレット化したコンパウンド生成物を、35トンのアルブラグ(Arbrug)成型機(原料温度650°F、成型温度275°F)を用い、10個の銅合金集積回路入り鉛フレーム中に射出した。各集積回路(I.C.)は、7400 2-入力カット ナンドゲートI.C.(2-input quad NAND gate I.C.)であつた。封入後、各封入された部分は約0.5イ

ンチ×0.25インチ×0.125インチの寸法であつた。封入された鉛フレームを切断し、個々のI.C.部分にトリミングした。

前記の集積回路を、次いで、これらのI.C.のソケットに合うようなソケットを有する8インチ×10インチのテフロンの厚板上に配置した。この厚板には、各厚板当たり50個のI.C.を取付ける余地があつた。この厚板には各I.C.に対するリード線を備えていた。組立てた厚板を115°F、約10psigのオートクレーブ中に置いた。5ボルトの電流を繰返し15秒オン(on)にし、75秒間オフ(off)にした。周期的にI.C.の破損を試験した。この破損試験は、I.C.をオートクレーブから取出し、室温にまで冷却させ、個々のゼロホース(zero force)挿込ソケットを備えた別のテフロン厚板上においてた。このソケットを、5ボルトの電源および信号発生機を有するアイデイア ボックス(Idea Box)(グローバル スペシャリティーズ社(Global Specialities)に接続した。前記のアイデイアボックスを、モニター

(monitor) オシロスコープ(Oscilloscope)モデル222A、ヒューレット パッカード社(Hewlett Packard)にも接続した。破損または合格を、オシロスコープのパターン(pattern)によつて判断した。そのパターンが、オートクレーブ処理前と同じであれば、そのI.C.は合格と見做し、オートクレーブに戻される。96時間またはそれ以上の時に、そのI.C.を再試験した。試験は、封入した装置の20%が破損するまで96時間またはそれ以上の時間毎に繰返した。前記の試験を「サイクリング試験」(Cycling test)と呼んだ。20%の封入装置が破損するまで約2000時間の試験を終した。前記の試験を、水素化コポリマーなしのポリ(フェニレンサルファイド)組成物を使用して繰返した場合、20%破損水準にはわずか1000時間で達した。

「一定試験」(Constant test)と呼ぶ他の実験を行つた。この試験は、オートクレーブ処理の間通用する5ボルトの電流を、オフ-オンを繰返さないで一定に維持したのを除いてはサイクリン

グ試験と同じであつた。水素化コポリマーを含有するポリ(フェニレンサルファイド)組成物で封入した前記回路の20%が破損するまでには2000時間のオートクレーブ処理を要した。コポリマーなしの組成物では、20%破損までは2200時間を費した。この両結果は匹敵するものと見做される。水素化コポリマーを含有するポリ(フェニレンサルファイド)で封入した前記の回路の50%が破損するまでに2700時間のオートクレーブ処理を要した。コポリマーなしの組成物では、50%破損に至るまで3000時間を要した。この場合も両結果は匹敵するものと見做される。

「装置の電気的収率」(Device Electric Yield)と呼ぶ最終試験を、封入した集積回路で行つた。この試験は、成功裡に封入された回路の数を測定するための信頼度試験である。集積回路を封入した後に、切り離し、トリミングし、これらを前記のオシロスコープで、封入がうまく行なわれているか否かを測定して試験した。これらはまた肉眼でも観察した。成功した封入の数を、成功率と

第Ⅰ表

して記録した。封入が成功した回路のみを、次の「サイクリングおよび一定」試験にさらに使用した。水素化ブタジエン／ステレンコポリマーを含有する組成物で封入したI.C. の98%が成功と見做された。前記のコポリマーなしの組成物で封入されたI.C. ではわずか89%が成功と見做されたにすぎなかつた。比較のためこの結果を第Ⅰ表に示す。

ボリ(フェニレンサルファイド)組成物の電気的性質に及ぼす水素化ブタジエン／ステレンコポリマーの影響

試験	PPS組成物	
	未加成性	1wt%フィルAd
1. サイクリング試験：20%の封入装置が破損するに要する時間(時間) 交流電圧、5ボルト	1000	2000
2. 一定試験		
a. 20%の封入装置が破損するに要する時間(時間)、一定電圧、2200	2200	2000
b. 50%の封入装置が破損するに要する時間(時間)、一定電圧、3000	3000	2700
3. 装置の電気的收率、%	89	98
封入回路の成功率、		

実施例Ⅱ

本実施例は、奥庭の水素化共役ジエン／モノビ

ニル-置換芳香族コポリマーを含有するボリ(フェニレンサルファイド)組成物の製法および評価を説明する。製造および試験した組成物を第Ⅱ表に示す。これら組成物の各々を、実施例1に記載と同様な方法で集積回路の封入に使用した。これらの封入した回路を、実施例1に記載と同様に封入信頼度(装置の電気的收率%)につき引続いて試験した。この結果を第Ⅲ表に示すが、このデータからコポリマーなしのボリ(フェニレンサルファイド)組成物で成功確に封入できた無積回路は86%であつたことを示している(実験1)。このデータは、水素化ブタジエン／ステレンコポリマー含有組成物(実験2)および水素化イソブレン／ステレンコポリマー含有組成物(実験3)で成功確に封入できた回路は、それぞれ89%および99%であることを示している。

第Ⅱ表

成 分	重量%		
	1	2	3
PPS ^a	35.0	34.0	34.0
珪灰石 ^b	14.6	14.6	14.6
シリカ／シラン	50.4	50.4	50.4
水素化コポリマー			
41%Bd/59%ステレジ ^c	—	1.0	—
63%イソブレン/37%ステレン ^d	—	—	1.0

- a. ボリ(フェニレンサルファイド)
- b. ウオラストカップ(Wollastokup) a 187 0.5
- c. 600gの3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(A-189)とグレミックスした29.64kgのシリカ(OP71)
- d. フィルAd^e、フィリップス石油会社製、重量平均分子量、約70,000~80,000
- e. クレートン(Kraton) G-1701, A/B

タイガ、シエルケミカル社製、63 wt% プロピレン/37 wt% プロピレンクスチレン、重量平均分子量約109,000、

第三表

「装置の電気的收率」に及ぼすポリ(フェニレンサルファイド)組成物中の添加剤の影響

添 加 剂	装置の電気的收率%
对照:	
1. なし	86
発明:	
2. 1 wt% の水素化41% Bd/59% スチレン ^a	89
3. 1 wt% の水素化63% イソブレン/37% スチレン ^b	99

a. PPS組成物: 34.0% PPS、13.6% 錫灰石、50.4% シリカ (2.0 wt% の3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを含有)
 b. フィル Ad W、米国特許第3,554,911号、フィリップス石油会社製、重量平均分子量約

70,000~80,000、

c. クレートン0-1701、ABタイプ、シエルケミカル社製、重量平均分子量約109,000、

実験例

本実験例は、対照組成物および二種の水素化1,3-オタジエン/ステレンコポリマーを使用したポリ(フェニレンサルファイド)封入用組成物の非電気的性質を比較した。対照組成物は、次のように製造し、試験した。ウエレックス(Welex)ミキサーに溶融シリカ(97.9重量%)および3-アミノプロピルトリエトキシシラン(2.1重量%) (A-187ユニオンカーバイド社製)を添加した。両成分を数分間混合した。他の成分と乾燥混合するためにこの混合物をファイバードラムに移した。得られた組成は、(全組成物に基づいて)35重量%のポリ(フェニレンサルファイド)、48.4重量%の溶融シリカ、14.6重量%の錫灰石、1重量%のカーボンブラックおよび1重量%のオルガノシラン(A-187)であつた。5~10分タンブリングの後、前記の混合物を、1.5

インチのデビッド(David)標準エクストルダーから600°Fで押出し、テヨンバー中で粒状化し、そして、ニューブリティン(New Britain)成型機(バーレル600°F)を通して、実験例1に記載と同様な「ダミー」(dummy)銅合金#638鉛フレームを含有する鉛フレーム金型中へ押出した。各I.C.には、チップ(chip)および先端は存在しなかつたが^{1/2}インチのタブ(tab)を存在させた(各I.C.の片側に2個、各I.C.の反対側に1個)。成型後、このタブは、種々の深さで組成物中に埋込んだ。最初のパック(pack)(I.C.)ではタブを^{1/2}の深さまで埋込んだ。二番目のパックでは二個のタブを上側にパックの^{5/8}の深さに埋込み、底部の二個のタブは^{1/4}の深さにまで埋込んだ。三番目のパックでは、この反対に埋込んだ。このような方法で10パックの成型的に交互に埋込み接着試験用の代替的試料を得た。

集積回路のパックの各々を鉛フレームから切りはなし、トリミングした。インストロン(Instron)試験機(モデル1125、クロスヘッド速度5mm

/分、チャート速度50 mm/分において100 K=ニュートンのロードセルを使用)によって組込んだタブを樹脂から拔いた。平均接着力の値128ニュートンが得られた。この方法を#194銅合金船フレームを使用して繰返した。この二番目の合金では平均接着力の値は98ニュートンが得られた。これら二種の値を对照に使用した。

ここに開示した成分に加えて、乾燥混合工程において全組成物の全重量に基づいて2重量%の二種の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーすなわち、フィルAd W(水素化41%wt%オタジエン/59%wt%スチレン液状ラングムテーパープロピクルコポリマー、M_w=70,000~80,000、フィリップス石油会社製)またはソルブレン(Solprene)2438(水素化71%wt%オタジエン/29%wt%ラジアル・テレプロピクル(radial teleblock)コポリマー、M_w/M_n=55,000/52,000)のいずれかを配合した以外は、完全混合、配合、押出試験方法を反復した。第Ⅳ表に掲げた表は、いずれかの水素化

・ポリマーの存在が、焼結回路に使用される鋼表面への接着力を著しく増加させることを示している。

第 IV 表

ポリ(フェニレンサルファイド)組成物の接着力に及ぼす水素化ブタジエン/ステレン芳香族コポリマーの影響

試験	PPS 複成物 ^a		
	2wt%	1wt%	2wt%
	ソルブレン	243S ^b	フィルAdm ^c
1. 鋼合金#194に対する接着 ニュートン	98	164	162
2. 鋼合金#638に対する接着 ニュートン	128	214	222

- a. 3.5 wt% PPS、48.4 wt% 溶融シリカ、14.6 wt% 硅酸石、1 wt% カーボンブラック、1 wt% A-187オルガノシラン。
- b. 7.1 wt% Bd / 29 wt% ステレン水素化ラジアルテレプロックコポリマー $M_w/M_n = 55,000 / 52,000$ 。

c. 4.1 wt% Bd / 59 wt% ステレン水素化ラジアルテレプロック線状コポリマー、
 $M_w = 70,000 \sim 80,000$ 。

実施例IV

本実施例は、種々の量の水素化共役ジエン/モノビニル-置換芳香族コポリマーを含有するポリ(フェニレンサルファイド)組成物の他の非電気的性能を示す。実施例IIIの乾式混合方法を繰返した。得られた複成物を、600°Fにおいてデービス複数エクストルダーで押出し、粉碎して粒状物質にし、炉中で350°Fで3時間乾燥し、次いで、ニュープリテン成型機(パレル600°F、成型275°F)を使用し、8インチ×1インチ×0.125インチのバー試料に成型した。各種の試験結果を第V表に示す。水素化コポリマーの量を1~5重量%に変化させた。この結果は、水素化共役1,3-ブタジエン/ステレンコポリマーの存在は、曲げ強さ、引張破断強さおよびノットなしのアイゾンド衝撃強さ(unnotched Izod impact)のようなポリ(フェニレンサルファイド)封入用

複成物にとって重要な多くの性質を向上させた。例えば、ノットなしのアイゾンド衝撃強さは、67.4 J/Nから90 J/N以上に増加した。同様に、曲げ強さは、65.8 MPaから80 MPa以上に増加し、引張破断強さは、42.7 MPaから56 MPa以上に増加した。若干の性質は、前記のコポリマーの存在によつて、例えば曲げ弾性率が17,370 MPaから14,000 MPa未満に、および押出量が、21.8 g/10分から16またはそれ以下/10分のように減少した。しかし、これらの減少は、封入用複成物の性能に対して不利益とは考えられない。

第 V 章

ポリ(フェニレンサルファイド)封入用組成物の性能特性に及ぼす 水素化ブタジエン/ステレンコポリマーの影響

試験 ^b	対照 0 %	PPS 製成物 ^a + 添加剤					
		ソルブレン 243 °C			フィル Ad % ^d		
		1 %	2 %	5 %	1 %	2 %	5 %
1. 曲げ弾性率、 MPa	17,370	16,403	16,048	13,745	17,088	16,020	13,605
2. 曲げ強さ、 MPa	65.8	82.9	81.9	77.5	81.4	81.4	80.2
3. 引張破断強さ、 MPa	42.7	55.0	56.1	52.7	57.4	59.6	58.5
4. アイソツド衝撃強さ、 J/M							
ノットあり	49.0	49.9	52.0	49.8	48.5	52.8	42.5
ノットなし	67.4	75.7	82.8	90.4	84.8	92.7	92.0
5. 1270 g 荷重 押出量、 g / 10 分	21.8	15.7	14.4	11.9	15.5	15.6	16.0

第1頁の続き

⑦發明者 クリリフォード・ウエイン・チルダーズ
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスピル・ムーンライト・ドライブ1815